

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-258016

⑫ Int. Cl.

H 01 L 21/205
21/263
31/04

識別記号

庁内整理番号
7739-5F

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月25日

B-6851-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 非晶質薄膜の作製方法

⑮ 特 願 昭62-91934

⑯ 出 願 昭62(1987)4月16日

⑰ 発 明 者 富 川 唯 司 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内
⑱ 発 明 者 糸 崎 秀 夫 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内
⑲ 発 明 者 中 益 詳 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内
⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社
㉑ 代 理 人 弁理士 越 場 隆 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
外1名

明 細 書

1. 発明の名称 非晶質薄膜の作製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 光CVD法を用いて基板上に非晶質薄膜を製造する方法に於いて、真空チャンバー内に光を導入する入射窓と平行に基板を保持し、基板と入射窓との間の距離を10mm以下とすることを特徴とする非晶質薄膜の製造方法。

(2) 上記入射窓と基板との距離を0.5~5mmとすることを特徴とする特許請求の第1項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

(3) 上記光CVD法の光源として、低圧水銀ランプを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

(4) 上記光CVD法として、水銀増感光CVD法

を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

(5) 上記非晶質薄膜の原料として、シラン類(SiH_4 、 SiH_2Cl_2)、シラン類のハロゲン化物、シリコンハロゲン化物、ゲルマニウム水素化物からなる群より選択した1種のガスまたは2種以上の混合ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

(6) 上記非晶質薄膜の原料ガスをアルゴンまたは水素またはその混合ガスで希釈することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

(7) 上記真空チャンバー内の全圧を0.01~20Torrの範囲とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の非晶質薄

膜の製造方法。

⑧ 上記真空チャンパー内の全圧を 0.1～2 Torr の範囲とすることを特徴とする特許請求の範囲第 7 項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

⑨ 上記真空チャンパー内の原料ガス分圧を 0.001～10 Torr の範囲とすることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至第 8 項のいずれか 1 項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

⑩ 上記基板温度を 500℃以下の温度とすることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項乃至第 9 項のいずれか 1 項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

⑪ 上記基板温度を 350℃以下の温度とすることを特徴とする特許請求の範囲第 10 項に記載の非晶質薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光 CVD 法により非晶質 Si (以下 a-Si と記す)、非晶質 Ge (以下 a-Ge と記す)、非晶質 SiGe (以下 a-SiGe と記す) 等の非晶質薄膜を基板上に製造する製造方法に関するものである。

従来の技術

a-Si、a-SiGe 等は優れた光電特性を有することから、太陽電池、電子写真感光体、光センサー、薄膜トランジスター等の広範な分野に利用されている。

a-Si 等の薄膜の製造方法としてはイオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD 法等があるが、SiH₄ 等のシラン類

(Si₂H₆...) をグロー放電により分解して生成させた a-Si を基板上に堆積させるプラズマ CVD 法が一般的に使用されている。

しかし、近年の研究によりプラズマ CVD 法により製造された a-Si 薄膜は、プラズマによる膜の

損傷及び水素原子によるチャンパー内壁から薄膜中への不純物の取り込み等のために、光電特性の向上に限界のあることが明らかになってきた。

そこで、最近上記の問題点のない光 CVD 法が採用されてきている。この方法は光エネルギーにより原料ガスを励起し、ラジカルを生成させて基板上に a-Si 薄膜を堆積させるものであり、直接励起法と水銀増感法とがある。直接励起法はエキシマレーザー等の極めて強い光を原料ガスに照射して原料ガスを直接励起する方法であるが、まだ技術的に確立された方法とはいえない。他方、水銀増感励起法は原料ガスに微量の水銀をドーブし、低圧水銀ランプからの照射光により水銀を励起し、生成した水銀ラジカルと原料ガスとの反応により a-Si 薄膜を基板上に堆積させる方法であり、徐々に使用されつつある。

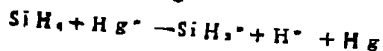
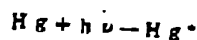
従来、光 CVD 法は第 1 図に示すような装置を用いて実施されていた。即ち、真空チャンパー 1 内に基板 2 を水平に配置し、排気バルブ 5 を介して真空チャンパー 1 内を減圧し、ヒーター 3 で基

板 2 を加熱しながら、原料供給ノズル 4 からシラン類、シラン類のハロゲン化物、またはシリコンハロゲン化物等の原料ガスに水銀をドーブしたガスを供給する。真空チャンパー 1 外には低圧水銀ランプ等の光源 6 が設けてあり、真空チャンパー 1 に設けた紫外線を透過しやすい合成石英ガラス等からなる窓 7 が取り付けられている。従って、光源 6 からの紫外線は窓 7 を通って基板 2 の表面上に垂直に照射し、水銀及び原料ガスの光化学反応を生起せしめる。

以上シリコンについて説明したがゲルマニウムについても同様であるので、以下簡便のため主にシリコンを例として説明する。

発明が解決しようとする問題点

水銀増感 CVD 法での光化学反応は、SiH₄ を例にとれば次の反応式によるものだと考えられている。



(式中、 Hg^+ 、 H^+ 、 SiH_3^+ はそれぞれ水銀、水素、 SiH_3 のラジカルを表す)

Hg^+ 、 H^+ 、 SiH_3^+ は極めて活性が高いため、真空チャンパー1内に存在する他の化学種と二次反応を起こして、不所望な SiH_3^+ や SiH^+ 等のラジカルを生成しやすい。

種々の実験により本発明者等は、特に SiH_3^+ が多量に存在する条件下で製造した $a-Si$ 薄膜は光電特性が悪化しやすいという結論に達した。また、従来の方法ではこの SiH_3^+ ラジカルの発生を抑制できなかった。

従って、本発明の目的はこれらの従来技術の問題点を解決して、 SiH_3^+ や SiH^+ を発生させることなく、 $a-Si$ や $a-SiGe$ 等の非晶質薄膜を形成する方法を提供することである。

問題点を解決するための手段

本発明者等は真空チャンパー1に設けた光入射窓7と基板2間の距離 h を小さくし、気相反応空間を限定させることにより、上記反応式により形

分圧は全圧の1~50%の範囲となるのが好ましい。

真空チャンパー内の全圧は0.01~10Torrの範囲とするが、好ましくは0.1~2Torrとする。

また、基板温度は500℃以下とするが、好ましくは350℃以下の温度とする。

作用

光CVD法はプラズマCVD法に比べ、膜中に損傷のない良質な $a-Si$ 、 $a-SiGe$ 薄膜を基板上に生成させるのに有効である。本発明者等はこれらの非晶質薄膜の光電特性をさらに向上させるのに、 SiH_3^+ や SiH^+ 等の発生を抑えることが有効であることを確認した。

本発明においては、光が入射する窓7と基板2を平行に保持し、光入射窓と該基板間の距離 h を10mm以下に近接させている。従って、気相反応空間が限られるので、上記の光化学反応は基板2の表面近くでのみ起こり、生成した SiH_3^+ は直ちに該基板の表面に到達し、不所望な SiH_3^+ や SiH^+ 等が多量に生成する時間的、空間的余裕をなくし

成された SiH_3^+ が二次反応により不所望な SiH_3^+ や SiH^+ 等を生成することなく基板表面に到達し、良好な光電特性を持つ非晶質薄膜が得られることを見出し本発明に到った。

この基板2と光入射窓7の間の距離 h は小さいほど該非晶質薄膜の膜質が良好となるので、5mm以下が好ましいが、10mm以下とする。また、この距離があまり小さいと反応部に原料ガスが十分に供給できなかったり、窓7が汚れやすくなるために、成膜速度が低下するので、0.5mm以上が好ましい。

光CVD法の光源としては低圧水銀ランプが好ましく、この場合特に、原料ガスに微量の水銀をドーピングする水銀増感光CVD法を用いることが好ましい。

原料ガスとしては、 $a-Si$ 薄膜を製造する場合は、 SiH_4 または Si_2H_6 が好ましく、 $a-SiGe$ 薄膜を製造する場合には SiH_4 、 Si_2H_6 に加えて GeH_4 を用いるのが好ましい。原料ガスは水素またはアルゴンで希釈するのが好ましく、この場合原料ガスの

た。この結果、光電特性に優れた $a-Si$ 膜が形成されるものと考えられる。また、光源と基板間の距離も短縮されるため、基板上での光強度も増加し、成膜速度も向上する。

実施例

第1図の装置を用いて、第1表に示す原料ガスで水銀増感光CVD法により基板上に非晶質薄膜を製造した。基板温度は200℃、水銀温度60℃、光源は30mw/cm²の低圧水銀ランプを使用した。また、真空チャンパー内圧力は0.30Torrとし、成膜時間は1時間とした。

基板2と光入射窓7との距離を2mmとした場合(本発明)と20mmとした場合(従来例)との比較を第2表に示す。これでわかるように、成膜速度は大幅に向上し、禁制帯幅 E_g には変化がないにもかかわらず、光電気敏度 $\alpha \sigma_{ph}/\sigma_d$ は従来比較して、1桁大きくなっている。

サンプル	1	2	3
原料ガス	SiH ₄	GeH ₄	SiH ₄ /GeH ₄
原料ガス流量 cc/min	50	10	50/5

第2表

サンプル	1		2		3	
	本発明	従来例	本発明	従来例	本発明	従来例
膜	a-Si		a-Ge		a-Si-Ge	
膜厚(μm)	0.7	0.4	0.8	0.5	0.6	0.3
成膜速度(Å/min)	117	67	133	83	100	50
光電変換効率 Δσ _{ph} /σ _s	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴
禁制帯幅 E _g (eV)	1.85	1.85	1.10	1.10	1.50	1.50
活性化エネルギー E _{act} (eV)	0.82	0.6	0.48	0.2	0.72	0.5

発明の効果

以上説明したように本発明によれば、光入射窓と基板を平行に近接して保持したので、気相化学反応空間が限定され二次反応が起こり難くなり、膜質が良好で光電特性の優れた非晶質薄膜を高い成膜速度で製造することができる。

また、本発明による方法で得られる非晶質薄膜は膜質が良好であるため、a-SiGe等の低バンドギャップ材料でも長波長用として有効なデバイスを製造できる。

4. 図面の簡単な説明

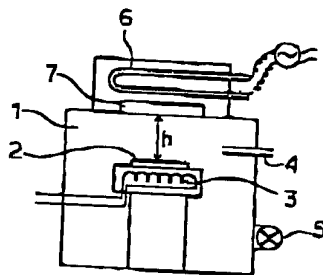
第1図は、本発明及び従来例の装置の概略断面図である。

(主な参照番号)

- | | |
|--------------|---------------|
| 1. 真空チャンバー | 6. 光源 |
| 2. 基板 | 7. 光入射窓 |
| 3. ヒーター | |
| 4. 原料ガス供給ノズル | h 光入射窓と基板間の距離 |
| 5. 排気バルブ | |

特許出願人 住友電気工業株式会社
代理人 弁理士 上代 哲司

第1図



- | |
|---------------|
| 1---真空チャンバー |
| 2---基板 |
| 3---ヒーター |
| 4---原料ガス供給ノズル |
| 5---排気バルブ |
| 6---光源 |
| 7---窓 |